

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-328004

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C09D183/06
C08G 77/04
C09D 5/25
H01L 21/312

(21)Application number : 11-140923

(22)Date of filing : 21.05.1999

(71)Applicant : JSR CORP

(72)Inventor : NISHIKAWA MICHINORI
TSUNODA MAYUMI
SHINODA TOMOTAKA
YAMADA KINJI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve mechanical strengths of a coating film to enable its formation having uniform thickness, hardly to generate cracks and to have a low dielectric constant by including a hydrolytic condensation product of two silane compounds.

SOLUTION: A composition for forming a film is obtained by including a hydrolytic condensation product of (A) 100 pts.wt. (conversion into the fully hydrolytic condensation product) of a silane compound of the formula: (R1)aSi(OR2)4-a and 4-200 pts.wt. (conversion into the fully hydrolytic condensation product) of a silane compound of the formula: (R3)bSi(OR4)4-b. In the formulas, R1 is a monovalent group selected from methyl, ethyl, vinyl and phenyl; a is 0-2; R3 is a 4 or more C straight chain alkyl, branched chain alkyl or alicyclic alkyl; R4 is a monovalent organic group; and b is 1-2. The hydrolytic condensation product is obtained by hydrolyzing and/or condensing the components A and B under the presence of a catalyst and water in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-328004

(P2000-328004A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 183/06		C 0 9 D 183/06	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-140923	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成11年5月21日(1999.5.21)	(72)発明者	西川 通則 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	角田 真由美 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74)代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

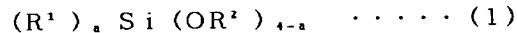
(57)【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、非常に低い誘電率を与え、塗膜の機械的強度などのバランスに優れた膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) (R¹)_aSi(OR²)_{4-a}、(R¹ はメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基から選ばれる1価の有機基を示し、R² は1価の有機基を示し、aは0~2の整数である)で表される化合物、および(B) (R³)_bSi(OR⁴)_{4-b}、(R³ は炭素数4以上の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、脂肪族環状アルキル基を示し、R⁴ は1価の有機基を示し、bは1~2の整数である)で表される化合物を、有機溶剤中で触媒および水の存在下で加水分解および/または縮合した加水分解縮合物を含有する膜形成用組成物。

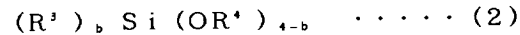
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で表される化合物と



(R^1 はメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基から選ばれる 1 価の有機基を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0~2 の整数である。)

(B) 下記一般式 (2) で表される化合物



(R^3 は炭素数 4 以上の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、脂肪族環状アルキル基を示し、 R^4 は 1 価の有機基を示し、 b は 1~2 の整数である。) との加水分解縮合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項 2】 (A) 成分 (完全加水分解縮合物換算) 100 重量部に対して、(B) 成分 (完全加水分解縮合物換算) が 40~200 重量部である請求項 1 記載の膜形成用組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、非常に低い誘電率を与え、塗膜の機械的強度に優れる膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD 法などの真空プロセスで形成されたシリカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機 SOG と呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】 そこで、特開平 6-181201 号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも 1 個有する有機ケイ素

化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が 500 以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】 また、WO96/00758 号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマアッシング性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】 また、特開平 3-20377 号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

【0006】 しかし、上記のように、シラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の均一性が優れず、さらに誘電率、クラック耐性などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、非常に低い誘電率を与え、塗膜の機械的強度などのバランスに優れる膜形成用組成物を提供することを目的としている。

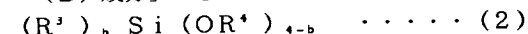
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 下記一般式 (1) で表される化合物 (以下「(A) 成分」ともいう)、および



(R^1 はメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基から選ばれる 1 価の有機基を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0~2 の整数である。)

(B) 下記一般式 (2) で表される化合物 (以下「(B) 成分」ともいう)



(R^3 は炭素数 4 以上の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、脂肪族環状アルキル基を示し、 R^4 は 1 価の有機基を示し、 b は 1~2 の整数である。) を有機溶剤中で触媒および水の存在下で加水分解および/または縮合した加水分解縮合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関するものである。ここで、(A)~(B) 成分の割合は、(A) 成分 (完全加水分解縮合物換算) 10

0重量部に対して、(B)成分(完全加水分解縮合物換算)が40~200重量部であることが好ましい。また、本発明は、上記膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A)成分と(B)成分との加水分解物および/または縮合物である加水分解縮合物が二次元~三次元的な構造をとる組成物である。本発明の組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と熱縮重合を行なうと、(A)成分と(B)成分との加水分解縮合物が高分子量を有するポリオルガノシロキサンを生成し、ガラス質または巨大高分子の膜を形成することができる。得られる膜は、密着性が良好で、平坦化に優れ、クラックの発生がなく、非常に低い誘電率を与え、塗膜の機械的強度に優れる、厚膜の絶縁体を形成することができる。

【0010】ここで、上記加水分解物とは、上記(A)成分に含まれるR¹ O-基や(B)成分に含まれるR⁴ O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、上記縮合物は、(A)成分や(B)成分の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したものの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0011】以下、本発明に用いられる(A)成分、(B)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法について詳述する。

【0012】(A)成分

上記一般式(1)のR¹は1価の有機基であり、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0013】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン；

【0014】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエ

トキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i-so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-i-so-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-i-so-プロポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン；

【0015】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-i-so-プロポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチルジ-i-so-プロポキシシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロポキシシラン、ジフェニルジ-i-so-プロポキシシラン、ジフェニルジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシラン；などを挙げることができる。

【0016】これらのうち、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリ

キシシラン、*n*-ヘプチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ヘプチルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-ヘプチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-オクチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-オクチルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-オクチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ノニルトリメトキシシラン、*n*-ノニルトリエトキシシラン、*n*-ノニルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-ノニルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ノニルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-ノニルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-デシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-デシルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-デシルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ドデシルトリメトキシシラン、*n*-ドデシルトリエトキシシラン、*n*-ドデシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-ドデシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ドデシルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-ドデシルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-テトラデシルトリメトキシシラン、*n*-テトラデシルトリエトキシシラン、*n*-テトラデシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-テトラデシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-テトラデシルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-テトラデシルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリエトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、*n*-オクタデシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、*n*-オクタデシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-オクタデシルトリー*i*so-ブトキシシラン、*n*-オクタデシルトリー*tert*-ブトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリー*i*so-ブロビキシシラン、シクロペンチルトリー*n*-ブトキシシラン、シクロペンチルトリー*i*so-ブトキシシラン、シクロペンチルトリー*tert*-ブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、シクロヘキシルトリー*n*-ブトキシシラン、シクロヘキシルトリー*i*so-ブトキシシラン、シクロヘキシルトリー*tert*-ブトキシシラン、ジシクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルトリー*i*so-ブロビキシシラン、ジシクロヘキシルトリー*n*-ブトキシシラン、ジシクロヘキシルト

上記一般式(2)において、 R^3 は、炭素数4以上、好ましくは4~20の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または脂肪族環状アルキル基である。ここで、直鎖アルキル基としては、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -エイコシル基などを挙げる事ができ、分岐アルキル基としては、 i -so-ブチル基、 t -er-ブチル基などを挙げる事ができ、脂肪族環状アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ジシクロヘキシル基、トリシクロヘキシル基などが挙げられる。また、一般式(2)において、 R^4 は1価の有機基を示し、先の(A)成分中の R^1 と同様な基を挙げる事ができる。

【0018】一般式(2)で表される化合物の具体例として、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリー*iso*-プロピキシシラン、*n*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー*iso*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*iso*-ブチルトリメトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリー*iso*-プロピキシシラン、*iso*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*iso*-ブチルトリー*iso*-ブトキシシラン、*iso*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*tert*-ブチルトリメトキシシラン、*tert*-ブチルトリエトキシシラン、*tert*-ブチルトリー*iso*-プロピキシシラン、*tert*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*tert*-ブチルトリー*iso*-ブトキシシラン、*tert*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ペンチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリー*iso*-プロピキシシラン、*n*-ペンチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ペンチルトリー*iso*-ブトキシシラン、*n*-ペンチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリー*iso*-プロピキシシラン、*n*-ヘキシルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリー*iso*-ブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ヘブチルトリメトキシシラン、*n*-ヘブチルトリエトキシシラン、*n*-ヘブチルトリー*iso*-プロボ

リーイソブトキシシラン、ジシクロヘキシルトリ
tert-ブトキシシラン、トリシクロヘキシルトリ
メトキシシラン、トリシクロヘキシルトリエトキシシ
ラン、トリシクロヘキシルトリイソブプロピキシシ
ラン、トリシクロヘキシルトリn-ブトキシシラン、ト
リシクロヘキシルトリイソブトキシシラン、ト
リシクロヘキシルトリtert-ブトキシシラン；

【0019】ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-
ブチルジエトキシシラン、ジ-iソ-ブチルジメト
キシシラン、ジ-iソ-ブチルジエトキシシラン、ジ
tert-ブチルジメトキシシラン、ジtert-
ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシ
シラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-
ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキ
シシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシク
ロペンチルジエトキシシラン、ジシルクヘキシルジメト
キシシラン、ジシルクヘキシルジエトキシシラン、ビス
(ジシクロヘキシル)ジメトキシシラン、ビス(ジシク
ロヘキシル)ジエトキシシラン、ビス(トリシクロヘキ
シル)ジメトキシシラン、ビス(トリシクロヘキシル)
ジエトキシシラン；などを挙げることができる。

【0020】(B)成分として、n-ブチルトリメトキシ
シラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iソ-ブ
チルトリメトキシシラン、iソ-ブチルトリエトキシ
シラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-
ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメト
キシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、n-ヘ
キシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシ
シラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-オクチ
ルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラ
ン、n-デシルトリエトキシシラン、n-ドデシルトリ
メトキシシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、n-
テトラデシルトリメトキシシラン、n-テトラデシル
トリエトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシ
ラン、n-ヘキサデシルトリエトキシシラン、n-オク
タデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリ
エトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シ
クロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリ
メトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、
ジシクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキ
シルトリエトキシシラン、トリシクロヘキシルトリメトキ
シシラン、トリシクロヘキシルトリエトキシシラン、ジ
n-ブチルジメトキシシラン、ジn-ブチルジエト
キシシラン、ジ-iソ-ブチルジメトキシシラン、ジ
-iソ-ブチルジエトキシシラン、ジtert-ブ
チルジメトキシシラン、ジtert-ブチルジエトキ
シシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-
ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメト
キシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジシ
クロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエ
50

トキシシラン、ジシルクヘキシルジメトキシシラン、ジ
シルクヘキシルジエトキシシランが、より好ましい例と
して挙げることができる。以上の(B)成分は、1種あ
るいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】触媒

(A)成分および(B)成分を加水分解および/または
縮合させる際に使用する触媒としては、金属キレート化
合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げること
ができる。金属キレート化合物としては、例えば、トリ
エトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ
n-ブチルオキシ・モノ(アセチルアセトナート)チ
タン、トリi-ブチルオキシ・モノ(アセチルアセトナ
ート)チタン、トリn-ブトキシ・モノ(アセチルア
セトナート)チタン、トリsec-ブトキシ・モノ
(アセチルアセトナート)チタン、トリtert-ブトキシ
・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・
ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジn-ブチル
オキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジi-
ブチルオキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ
n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタ
ン、ジsec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナ
ート)チタン、ジtert-ブトキシ・ビス(アセチルアセ
トナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルア
セトナート)チタン、モノn-ブチルオキシ・トリス(ア
セチルアセトナート)チタン、モノi-ブチルオキシ・
トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノn-ブ
トキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ
-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)
チタン、モノtert-ブトキシ・トリス(アセチルアセ
トナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)
チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテ
ート)チタン、トリn-ブチルオキシ・モノ(エチルアセ
トアセテート)チタン、トリi-ブチルオキシ・モノ
(エチルアセトアセテート)チタン、トリn-ブトキシ
・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリsec-
ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタ
ン、トリtert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテ
ート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテ
ート)チタン、ジn-ブチルオキシ・ビス(エチルアセ
トアセテート)チタン、ジi-ブチルオキシ・ビス(エチ
ルアセトアセテート)チタン、ジn-ブトキシ・ビス
(エチルアセトアセテート)チタン、ジsec-ブ
トキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジtert-
ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、
モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタ
ン、モノn-ブチルオキシ・トリス(エチルアセトアセ
テート)チタン、モノi-ブチルオキシ・トリス(エチ
ルアセトアセテート)チタン、モノn-ブトキシ・ト
リス(エチルアセトアセテート)チタン、モノsec-
ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタ
50

ン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタンなどのチタンキレート化合物；

【0022】トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-

n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；

【0023】トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

【0024】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0025】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記触媒の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計量100重量部に対して、通常、0.001~20重量部、好ましくは0.01~15重量部の範囲である。

【0027】上記(A)成分および(B)成分を加水分解、縮合させる際に、(A)成分中の-OR¹基および(B)成分中の-OR²で表される基1モル当たり、

0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3

〜2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25〜3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。

【0028】有機溶剤

本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；

【0029】メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；

【0030】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；

【0031】アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノ

ン、フェンションなどのケトン系溶媒；

【0032】エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；

【0033】ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジブチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジブチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチ

ル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；

【0034】N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0035】本発明の組成物における(A)～(B)成分、水および有機溶剤を使用する際の具体例としては、(A)成分および(B)成分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～80℃であり、反応時間としては15分～24時間、好ましくは30分～12時間である。

【0036】また、膜形成用組成物を構成するにあたり、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A)成分および(B)成分で表される化合物の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0037】本発明の膜形成用組成物中における(A)成分と(B)成分の使用割合は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対して、(B)成分(完全加水分解縮合物換算)が40～200重量部、より好ましくは45～180重量部である。(B)成分の含有量が40重量部未満であると、非常に低い誘電率が達成し難く、一方、200重量部を超えると、塗膜の機械的強度が低下する。

【0038】本発明の膜形成用組成物には、さらに下記のような成分を添加してもよい。

【0039】β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2，4-ヘキサジオン、2，4-ヘプタンジオン、3，5-ヘプタンジオン、2，4-オクタンジオン、3，5-オクタンジオン、2，4-ノナンジオン、3，5-ノナンジオン、5-メチル-2，4-ヘキサジオン、2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオン、1，1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ヘプタンジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、全溶剤の1～50重量%、好ましくは3～30重量%とする

ことが好ましい。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下する恐れが少ない。

【0040】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30μm、好ましくは10～20μm、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。このようなコロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

【0041】有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、 dendrimer、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらに、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキサイド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0042】なお、本発明で得られる膜形成用組成物において、この組成物中のナトリウム含量を20ppb以内の値とするのが好ましい。このような範囲にナトリウム含量を限定することにより、半導体などの層間絶縁膜材料に用いた場合でも、電気回路などの信頼性を低下させる恐れがない。また、腐食の発生をより効率的に防止しながら、均一な厚さの層間絶縁膜とすることができる。

【0043】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、上記のように、有機溶剤中、(A)～(B)成分を混合して、触媒および水の存在下で、(A)～(B)成分を加水分解し、縮合すればよく、特に限定されない。しかしながら、上記金属キレート化合物とβ-ジケトン類を使用する場合には、組成物を調製後、最後にβ-ジケトンを添加する方法が採用される。

【0044】本発明の組成物の調製法具体例としては、下記①～⑤の方法などを挙げることができる。

①(A)～(B)成分および必要量の有機溶剤からなる

混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行なう方法。

② (A)～(B)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応により生じたアルコール成分を減圧除去する方法。

【0045】③ (A)～(B)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、β-ジケトンを追加する方法。

④ (A)～(B)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、反応により生じたアルコール成分を減圧除去したのち、β-ジケトンを追加する方法。

【0046】⑤ (A)～(B)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および触媒を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、β-ジケトンを追加したのち、反応により生じたアルコール成分を減圧除去する方法。

【0047】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。ここで、固形分濃度は、上記有機溶剤の使用量によって、容易に調整することができる。また、このようにして得られる組成物中の(A)～(B)成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000～120,000、好ましくは1,200～100,000程度である。

【0048】このようにして得られる本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート法、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0049】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、塗膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0050】また、塗膜を基材に塗布したのち、あるいは塗布した基材を加熱後に電子線や紫外線を照射することで、塗膜の機械的強度をさらに向上させることも可能である。

【0051】さらには、加熱終了後の塗膜形成基材に対して、塗膜をシリル化処理し、塗膜の吸水性を改良する

ことも可能である。シリル化処理剤としては、例えば、アリロキシトリメチルシラン、N、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビス(トリメチルシリル)尿素、トリメチルクロロシラン、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナニド、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリノン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、(N、N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、ノナメチルトリシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、トリメチルヨードシランなどを挙げることができる。塗膜のシリル化は、上記シリル化剤を直接または溶剤希釈したのち、塗膜上にディップコートやスピンコートすることや、シリル化剤の蒸気雰囲気中に塗膜を曝すことによって行うことができる。さらには、シリル化処理後、塗膜を50～400℃に加熱してもよい。

【0052】このようにして得られる膜(層間絶縁膜用材料)は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れるから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0053】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、この記載により本発明が限定されるものではない。なお、膜形成用組成物の評価は、次のようにして行なった。

【0054】膜厚均一性

形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数1,800rpm、20秒の条件で以て塗布した。その後、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに460℃、0.1Torrの減圧オープン中で60分、基板を焼成した。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基準で評価した。

○：塗膜の3σが100nm未満

×：塗膜の3σが100nm以上

【0055】耐クラック性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分

間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに460℃、0.1 Torrの減圧オーブン中で60分基板を焼成した。得られた塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。クラックの発生の無い最大膜厚をクラック限界膜厚と定義した。

○：塗膜表面にクラックが認められない、

×：塗膜表面にクラックが認められる。

【0056】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに460℃、0.1 Torrの減圧オーブン中で60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパカード（株）製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーター用いて、100kHzにおける容量値から算出した。

【0057】弾性率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに460℃、0.1 Torrの減圧オーブン中で60分基板を焼成した。得られた膜をナノインデントーXP（ナノインストルメンツ社製）を用いて連続剛性測定法により測定した。

【0058】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン203.6gとisobutylトリメトキシシラン109.2gをプロピレングリコールモノメチルエーテル353gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、マロン酸8.8gを溶解させたイオン交換水125gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテルを405g添加し、50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を405gエバポレーションで除去し、反応液（A-1）を得た。

【0059】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン203.6gとシクロヘキシルトリメトキシシラン101.1gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル368gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、マロン酸8.8gを溶解させたイオン交換水118gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノプロピルエーテルを382g添加し、50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を382gエバポレーションで除去し、反応液

（A-2）を得た。

【0060】合成例3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン135.7gとシクロヘキシルトリメトキシシラン151.6gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート401gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、マロン酸8.8gを溶解させたイオン交換水103gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート334g添加し、50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を334gエバポレーションで除去し、反応液（A-3）を得た。

【0061】合成例4

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン135.7gとシクロヘキシルトリメトキシシラン151.6gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート401gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、イオン交換水103gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート334g添加し、50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を334gエバポレーションで除去し、反応液（A-4）を得た。

【0062】合成例5

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン339.3gのみをプロピレングリコールモノメチルエーテル304gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、マレイン酸8.8gを溶解させたイオン交換水148gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリコールモノメチルエーテルを479g添加し、50℃で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を479gエバポレーションで除去し、反応液（B-1）を得た。

【0063】合成例6

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン169.7gとテトラメトキシシラン211.8gをプロピレングリコールモノメチルエーテル225gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を50℃に安定させた。次に、マレイン酸8.8gを溶解させたイオン交換水184gを1時間かけて溶液に添加した。その後、50℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、プロピレングリコールモノメチルエーテル596g添加し、50℃

で反応液からメタノールおよび水を含む溶液を596gエバポレーションで除去し、反応液(B-2)を得た。

【0064】実施例1

合成例1で得られた反応液(A-1)を、0.2μm孔径のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過を行い、スピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の塗膜の膜厚は、580nmであり、3σは60nmと良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,400nmと優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を測定したところ、2.43と非常に低い値であった。さらに、塗膜の弾性率を評価したところ、3.9GPaと高い値を示した。

【0065】実施例2

実施例1において、塗膜を460℃、0.1Torrの減圧オープン中で60分基板を焼成したのち、ヘキサメチルジシラザンを5重量%含有するエチレングリコールジメチルエーテル溶液に基板を10分間浸漬したのち、300℃の真空オープンで1時間加熱した。得られた塗膜の塗膜の膜厚は、570nmであり、3σは80nmと良好であった。塗膜の膜厚を変えてクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、1,450nmと優れたクラック耐性を示した。また、塗膜の誘電率を測定し*

*たところ、2.20と非常に低い値であった。さらに、塗膜の弾性率を評価したところ、3.8GPaと高い値を示した。

【0066】実施例3～5

合成例2～4で得られた反応液(A-2)、(A-3)および(A-4)をそれぞれ使用した以外は、実施例1と同様に塗膜を評価した。評価結果を表1に示す。

【0067】比較例1

合成例5で得られた反応液(B-1)を使用した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の膜厚は、500nmで3σは77nm、誘電率は2.64と比較的小さい値であったが、得られた塗膜のクラック限界膜厚は820nmと劣り、弾性率も2.5GPaと低い値であった。

【0068】比較例2

合成例6で得られた反応液(B-2)を使用した以外は、実施例1と同様に実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の弾性率3.5GPaと高い値であったが、塗膜の膜厚は570nmで3σは160nm、誘電率は3.11、得られた塗膜のクラック限界膜厚は990nmと劣るものであった。

【0069】

【表1】

実施例	反応液	塗膜膜厚 (nm)	膜厚均一性 (3σ) (nm)	耐クラック性 (クラック限界 膜厚, nm)	誘電率	弾性率 (GPa)
1	(A-1)	580	○ (60)	○ (1,400)	2.43	3.9
2	(A-1)	570	○ (80)	○ (1,450)	2.20	3.8
3	(A-2)	490	○ (75)	○ (1,520)	2.33	3.7
4	(A-3)	460	○ (83)	○ (1,550)	2.25	3.6
5	(A-4)	440	○ (68)	○ (1,380)	2.25	3.5

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、特定の2種類のアルコキシシランを組み合わせ、加水分解・縮合させた加水分解縮合物を含有させることにより、塗布膜における厚*

※さの均一性、クラック耐性、非常に小さい誘電率、弾性率特性などのバランスに優れた膜形成用組成物(層間絶縁膜用材料)を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 篠田 智隆

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J035 AA03 BA06 BA16 CA01N
CA062 CA112 CA142 CA162
CA192 LA03 LB20
4J038 DL051 DL052 NA21 PB09
5F058 AA02 AA03 AA10 AC03 AC04
AF04 AF10 AG01 AG09 AG10
AH02 AH03